

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11256151 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 09 . 99**

(51) Int. Cl

C09K 11/64
C09K 11/71
C09K 11/80
C09K 11/81

(21) Application number: **10073456**

(22) Date of filing: **06 . 03 . 98**

(71) Applicant: **LEAD:KK**

(72) Inventor: **BAKU HEIBON**

(54) LUMINOUS COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an inexpensive thermally and structurally stable luminous composite material having long afterglow properties and capable of manifesting excellent weather resistance even under chemically severe conditions.

SOLUTION: A powder of an alkaline earth aluminate luminous fluorescent substance singly activated with europium or coactivated with europium and neodymium or

europium and dysprosium or a powder of an aluminum silicate luminous fluorescent substance mainly activated with europium and emitting blue light as the first luminous agent is mixed with a glass powder in an amount of 0.1-400 wt.% based on the first luminous agent and reacted at a low temperature in the atmosphere. Thereby, an inexpensive structurally, thermally and chemically extremely stable luminous glassy composite material capable of manifesting long afterglow properties and emitting light at 440-560 nm wavelength is obtained.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-256151

(43)公開日 平成11年(1999) 9月21日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 K 11/64

C P M

C 0 9 K 11/64

C P M

11/71

C P W

11/71

C P W

11/80

C Q E

11/80

C Q E

11/81

C P W

11/81

C P W

審査請求 未請求 請求項の数8 F D (全 13 頁)

(21)出願番号

特願平10-73456

(22)出願日

平成10年(1998) 3月6日

(71)出願人 591107403

株式会社リード

神奈川県横浜市港北区新横浜2丁目18番13号

(72)発明者 莫 平 凡

宮城県仙台市青葉区柏木3丁目6の4B
108

(74)代理人 弁理士 林 宏 (外1名)

(54)【発明の名称】 蓄光性複合材とその製造方法

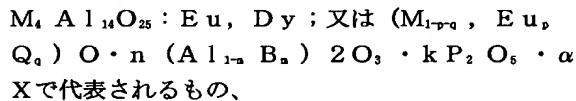
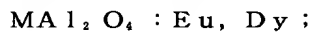
(57)【要約】

【課題】 長い残光性を有すると共に、熱的、構造的に安定で、化学的に過酷な条件においてもすぐれた耐候性を示す安価な蓄光性複合材を提供する。

【解決手段】 ユウロピウム単独賦活され、もしくはユウロピウム及びネオジウム又はユウロピウム及びジスプロシウムで共賦活されたアルカリ土類アルミン酸塩蓄光性蛍光体の粉末、または、ユウロピウムを主賦活した青色発光をするアルミニウムケイ酸塩蓄光性蛍光体粉末を第1蓄光剤としてガラス粉末と混合し、大気中低温反応させる。これにより、構造的、熱的、化学的に極めて安定で、長い残光性を示し、波長が440nmから560nmで発光する安価な蓄光性ガラス質複合材が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ユウロピウムを主賦活し、ジスプロシウム、ネオジム、セリウム、プラセオジム、プロメチウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、スカンジウム、イットリウム、マンガン、亜鉛及びジルコニウムから選択される一種類あるいは複数種類の元素で共賦活したアルカリ土類アルミン酸塩蓄光性蛍光体の粉末で、組成式が、



(但し、上式中、Mはアルカリ土類金属及び亜鉛から選択される一種類以上の2価金属、Qは希土類元素、マンガン、ジルコニウム及びニオブから選択される一種類以上の共賦活剤であり、p、q、n、m及びkは、それぞれ以下の範囲を満足する値からなる。

$$0.0001 \leq p \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq q \leq 0.5$$

$$0.5 \leq n \leq 3.0$$

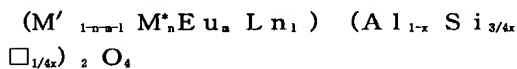
$$0.0001 \leq m \leq 0.5$$

$$0 < k < 0.2$$

$$0.0002 \leq p + q \leq 0.75$$

)

もしくは、ユウロピウムが主賦活されたアルカリ土類金属アルミニウムケイ酸塩蓄光性蛍光体であって、組成式が、



で表わされる Eu^{2+} と一種類かそれ以上の希土類元素 L_n を賦活した青緑色発光性アルミニウムケイ酸塩蓄光体、

(但し、上記式中で、 \square は組成欠損、 M' はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから選択される一種類以上のアルカリ土類金属元素、 M' はマンガン、亜鉛、カドミウム、ジルコニウム、及びイットリウムから選択される一種類以上の2価金属元素、 L_n は Eu 以外の希土類元素を表わし、

n' 、 m' 、 l 、 x はそれぞれ下記の範囲を満足する数値からなる。

$$0 \leq n' \leq 0.2$$

$$0.0001 \leq m' \leq 0.1$$

$$0.0001 \leq l \leq 0.1$$

$$0 < x \leq 0.6$$

の粉末を第1蓄光剤とし、該第1蓄光剤に対してガラス粉末原料を0.1～400wt%の比率で混合し、加熱反応させてなり、発光波長が440nm～560nmにあることを特徴とする蓄光性ガラス質複合材。

【請求項2】 蓄光性ガラスビーズ、蓄光性ガラスファイ

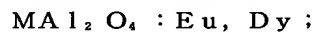
バー又は蓄光性ガラス膜として成形したことを特徴とする請求項1に記載の蓄光性ガラス質複合材。

【請求項3】 請求項1に記載の蓄光性ガラス質複合材を製造するための方法であって、

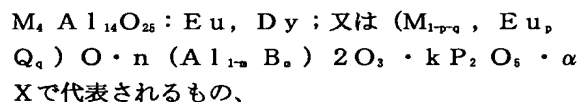
同項記載の第1蓄光剤に対して、ガラス粉末原料を0.1～400wt%の比率で添加混合し、大気中、真空中もしくは不活性ガス雰囲気中、400～1200℃で加熱反応させて、発光波長が440nm～560nmにある蓄光性ガラス質複合材を得ることを特徴とする蓄光性ガラス質複合材の製造方法。

10

【請求項4】 ユウロピウムを主賦活し、ジスプロシウム、ネオジム、セリウム、プラセオジム、プロメチウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、スカンジウム、イットリウム、マンガン、亜鉛及びジルコニウムから選択される一種類あるいは複数種類の元素で共賦活したアルカリ土類アルミン酸塩蓄光性蛍光体の粉末で、組成式が、



20



(但し、上式中、Mはアルカリ土類金属及び亜鉛から選択される一種類以上の2価金属、Qは希土類元素、マンガン、ジルコニウム及びニオブから選択される一種類以上の共賦活剤であり、p、q、n、m及びkは、それぞれ以下の範囲を満足する値からなる。

$$0.0001 \leq p \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq q \leq 0.5$$

30

$$0.5 \leq n \leq 3.0$$

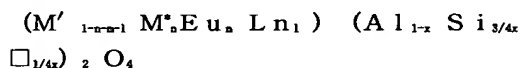
$$0.0001 \leq m \leq 0.5$$

$$0 < k < 0.2$$

$$0.0002 \leq p + q \leq 0.75$$

)

もしくは、ユウロピウムが主賦活されたアルカリ土類金属アルミニウムケイ酸塩蓄光性蛍光体であって、組成式が、



40

で表わされる Eu^{2+} と一種類かそれ以上の希土類元素 L_n を賦活した青緑色発光性アルミニウムケイ酸塩蓄光体、

(但し、上記式中で、 \square は組成欠損、 M' はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから選択される一種類以上のアルカリ土類金属元素、 M' はマンガン、亜鉛、カドミウム、ジルコニウム、及びイットリウムから選択される一種類以上の2価金属元素、 L_n は Eu 以外の希土類元素を表わし、

n' 、 m' 、 l 、 x はそれぞれ下記の範囲を満足する数値からなる。

50

$$0 \leq n' \leq 0.2$$

$$0.0001 \leq m' \leq 0.1$$

$$0.0001 \leq l \leq 0.1$$

$$0 < x \leq 0.6$$

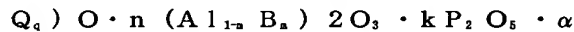
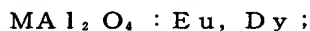
の粉末を第1蓄光剤とし、該第1蓄光剤の粉末を単独で、又はそれに対して400wt%以下の範囲内でガラス粉末原料を添加混合し、加熱反応させて得られた蓄光性ガラス質複合体粉末を、所要形状に成形してから、セラミックス、ガラス材又は鉄鋼材に焼き込みし、もしくはセラミックス、ガラス材又は鉄鋼材と一体化して成型してなり、発光波長が440nm～560nmにあることを特徴とする蓄光性複合材。

【請求項5】請求項4に記載の蓄光性複合材を製造するための方法であって、

同項記載の第1蓄光剤の粉末を単独で、又はそれに対して400wt%以下の範囲内でガラス粉末原料を添加混合し、大気中、真空中もしくは不活性ガス雰囲気中、400～1200℃で加熱反応させて得られた蓄光性ガラス質複合体粉末を、所要形状に成形してから、セラミックス、ガラス材又は鉄鋼材に焼き込みし、もしくはセラミックス、ガラス材又は鉄鋼材と一体化して成型し、発光波長が440nm～560nmにある蓄光性複合材を得ることを特徴とする蓄光性複合材の製造方法。

【請求項6】請求項5に記載の方法により得られた蓄光性複合材を、還元性ガス雰囲気中、1200～1600℃で焼結反応を行わせ、高強度蓄光性複合材を得ることを特徴とする蓄光性複合材の製造方法。

【請求項7】ユウロピウムを主賦活し、ジスプロシウム、ネオジム、セリウム、プラセオジム、プロメチウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、スカンジウム、イットリウム、マンガン、亜鉛及びジルコニウムから選択される一種類あるいは複数種類の元素で共賦活したアルカリ土類アルミン酸塩蓄光性蛍光体の粉末で、組成式が、



Xで代表されるもの、

(但し、上式中、Mはアルカリ土類金属及び亜鉛から選択される一種類以上の2価金属、Qは希土類元素、マンガン、ジルコニウム及びニオブから選択される一種類以上の共賦活剤であり、p、q、n、m及びkは、それぞれ以下の範囲を満足する値からなる。

$$0.0001 \leq p \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq q \leq 0.5$$

$$0.5 \leq n \leq 3.0$$

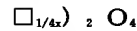
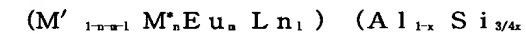
$$0.0001 \leq m \leq 0.5$$

$$0 < k < 0.2$$

$$0.0002 \leq p + q \leq 0.75$$

)

もしくは、ユウロピウムが主賦活されたアルカリ土類金属アルミニウムケイ酸塩蓄光性蛍光体であって、組成式が、



で表わされるEu²⁺と一種類かそれ以上の希土類元素Lnを賦活した青緑色発光性アルミニウムケイ酸塩蓄光体、

10 (但し、上記式中で、□は組成欠損、M' はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから選択される一種類以上のアルカリ土類金属元素、M'' はマンガン、亜鉛、カドミウム、ジルコニウム、及びイットリウムから選択される一種類以上の2価金属元素、LnはEu以外の希土類元素を表わし、n'、m'、l、xはそれぞれ下記の範囲を満足する数値からなる。

$$0 \leq n' \leq 0.2$$

$$0.0001 \leq m' \leq 0.1$$

$$20 \quad 0.0001 \leq l \leq 0.1$$

$$0 < x \leq 0.6$$

の粉末を第1蓄光剤とし、該第1蓄光剤の粉末を単独で、又はそれに対して400wt%以下の範囲内でガラス粉末原料を添加混合し、加熱反応させて得られた蓄光性ガラス質複合体粉末を、スラリー状にして耐熱性基材上に被着、焼き付けしてなり、発光波長が440nm～560nmにあることを特徴とする蓄光性複合材。

【請求項8】請求項7に記載の蓄光性複合材を製造するための方法であって、

30 同項記載の第1蓄光剤の粉末を単独で、又はそれに対して400wt%以下の範囲内でガラス粉末原料を添加混合し、大気中、真空中もしくは不活性ガス雰囲気中、400～1200℃で加熱反応させて得られた蓄光性ガラス質複合体粉末を、水又は有機溶剤でスラリー状にして耐熱性基材上に被着し、それを乾燥してから大気中あるいは真空中もしくは不活性ガス雰囲気中で100～1200℃に加熱して焼き付けることにより、発光波長が440nm～560nmにある蓄光性複合体を得ることを特徴とする蓄光性複合材の製造方法。

40 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、蓄光性ガラス質複合材、蓄光性セラミックス複合材、蓄光性鉄鋼複合材等と、それらの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、屋内や屋外、更には水中などの暗所において、紫外線及び／又は可視光励起によってブルーから黄色までの発光を示し、励起停止後も長残光性を備えた発光体で、熱的にも極めて安定であり、酸化性や還元性の雰囲気などに対しても優れた化学的安定性を示すところの、Eu²⁺主賦活の蓄光体を用いた各種蓄光性複合

材、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】蛍光体は、粒子エネルギー、電子、光など何らかの外部刺激によって、励起され発光するものを指すが、励起を停止した後も引き続き発光を持続することのできる残光性の蛍光体をここでは「蓄光体」と呼ぶ。こうした蓄光体は、各種表示の多様化や高機能化に伴って、多色化や長残光性に優れたものが要求され、さらに実用的には耐候性の向上が求められている。従来の蓄光体は、高価で、材料的にも極めて数が少なく、発光や残光が限定され、かつ、残光時間も短く、耐候性や耐熱性、耐久性等は必ずしも満足できるとは限らないものである。また、市販の Eu^{2+} が主賦活されたアルカリ土類金属アルミネート蓄光体原料は、比較的高価であり、そのため、製品のコストが高く、現実的に蓄光体の普及応用が困難であるということも指摘されている。

【0003】また、無機材料として、硫化物系とストロンチウムアルミネートなどの酸素酸塩系の蓄光性のある蛍光体が既に報告されている。それは、例えば、青色発光の $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ 蛍光体、黄緑色発光の $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ 蛍光体、赤色発光の $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}^{2+}$ 蛍光体などの硫化物系蛍光体である。一方、酸素酸塩系蛍光体としては、例えば、ユウロピウムで賦活された化学式 MA_2O_4 で表わされるアルカリ土類金属アルミネートがある。ここで、Mはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウムのアルカリ土類金属である。特に、Journal of Electrochemical Society、第118巻、930頁(1971)に報告されているスタッフドリジマイト構造を有した $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 蛍光体は、長い残光性を示すことが知られている。しかしながら、これらの蛍光体は、蓄光体として、あるいは優れた耐候性をもつものとしては実用性の点から不十分であった。

【0004】事実、上記 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Bi}^{3+}$ 蛍光体は、母体の化学的安定性が悪く、蛍光体としての輝度、残光時間も十分でないため、現在ではほとんど使用されていない。また、 $(\text{Zn}, \text{Cd})\text{S}:\text{Cu}^{2+}$ 蛍光体は、毒性物質であるCdが含まれており、輝度及び残光時間も実用域に達していないため、現在ではほとんど使用されていない。 $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ 蛍光体は、湿気の下で紫外線により光分解しやすく、黒化して残光時間も十分でないが、安価な点から、時計の文字盤や避難誘導標識などとして、現在、特に屋内において多用されている。一方、ユウロピウムを主賦活したストロンチウムアルミネート/バリウムアルミネートは、 $520\text{nm}/500\text{nm}$ 付近に最大発光強度をもつ黄緑色の蛍光体で、 $0.32\text{mcd}/\text{m}^2$ までの減衰時間が2000分以上と、 $\text{ZnS}:\text{Cu}^{2+}$ 蛍光体の200分に比べれば、長い残光性を示す。しかし、優れた耐候性や多色化の要求を満足するものではない点が指摘されている。

【0005】現在の蓄光体関連製品としては、ポリプロピレンやポリカーボネートなどの樹脂に混合して成型したり、又はシート状にするものなどがある。しかしながら、耐熱、耐衝撃、耐高熱、耐環境性、耐久性、耐水性の優れた高強度蓄光性セラミックス複合材や蓄光性鉄鋼複合材の製品はみられない。このような複合材として、優れた耐久性や加工性などの性能を活かしながら、優れた蓄光特性を付加し、高付加価値の商品を提供できれば、蓄光体の応用はさらなる普及をするものと期待される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来までの蓄光体の欠点を解消し、長い残光性を有すると共に、熱的、構造的に安定で、化学的に過酷な条件においても優れた耐候性を示すところの、より安価なガラス複合材やセラミックス複合材、鉄鋼複合材等の蓄光製品、及びそれらの製造方法を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ユウロピウムを主賦活し、ジスプロシウム、ネオジム等の希土類元素、並びにマンガン、亜鉛及びジルコニウムから選択される一種類あるいは複数種類の元素で共賦活したアルカリ土類アルミン酸塩蓄光性蛍光体の粉末、もしくは、ユウロピウムが主賦活されたアルカリ土類金属アルミニウムケイ酸塩蓄光体の粉末を第1蓄光剤として、ガラス粉末と一定比率で混合し、大気中、真空中もしくは不活性ガス雰囲気中、 $400\sim 1200^\circ\text{C}$ で加熱反応させ、必要に応じてそれを粉碎、分級することにより、発光波長が $440\text{nm}\sim 560\text{nm}$ にあつて、紫外線及び/又は可視光励起によりブルーから黄色までの発光を示し、励起停止後も長い残光性を示し、構造的、化学的、熱的にも極めて安定で、しかも安価な蓄光性複合材が得られることを見出した。また、これらを用いて成型焼結や、熔融して複雑な造形型に対する注入成型や、鉄鋼セラミックス複合材に直接焼き込みなどを行うことにより、耐候性に優れたセラミックス複合材や鉄鋼複合材の蓄光製品を作製し、所期の目的を達成することができた。本発明は、かかる知見に基づくものである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に係る第1の蓄光性複合材は、蓄光性ガラス質複合材として構成され、ユウロピウム(Eu^{2+})を主賦活し、ジスプロシウム、ネオジム、セリウム、プラセオジム、プロメチウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウム、スカンジウム、イットリウム、マンガン、亜鉛及びジルコニウムから選択される一種類あるいは複数種類の元素で共賦活したアルカリ土類アルミン酸塩蓄光性蛍光体の粉末で、組成式が、 $\text{MA}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy};$

$M_4 Al_{14} O_{25} : Eu, Dy$; 又は $(M_{1-p-q}, Eu, Q_0) O \cdot n (Al_{1-r} B_s) 2 O_3 \cdot k P_2 O_5 \cdot \alpha X$ (これらを第1組成式という。) で代表されるものが第1蓄光剤として用いられる。

【0009】但し、上式中、Mはアルカリ土類金属及び亜鉛から選択される一種類以上の2価金属、Qは希土類元素、マンガン、ジルコニウム及びニオブから選択される一種類以上の共賦活剤であり、p、q、n、m及びkは、それぞれ以下の範囲を満足する値からなるものである。

$$0.0001 \leq p \leq 0.5$$

$$0.0001 \leq q \leq 0.5$$

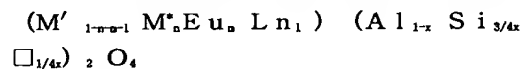
$$0.5 \leq n \leq 3.0$$

$$0.0001 \leq m \leq 0.5$$

$$0 < k < 0.2$$

$$0.0002 \leq p + q \leq 0.75$$

【0010】また、上記第1蓄光剤としては、ユウロビウム (Eu^{2+}) が主賦活されたアルカリ土類金属アルミニウムケイ酸塩蓄光性蛍光体であって、組成式が、



(これを第2組成式という。) で表わされる Eu^{2+} と一種類かそれ以上の希土類元素Lnを賦活した青緑色発光性アルミニウムケイ酸塩蓄光体を用いることもできる。

【0011】但し、上記式中で、 \square は組成欠損、 M' はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムから選択される一種類以上のアルカリ土類金属元素、 M'' はマンガン、亜鉛、カドミウム、ジルコニウム及びイットリウムから選択される一種類以上の2価金属元素、LnはEu以外の希土類元素を表わし、 n' 、 m' 、 l 、 x はそれぞれ下記の範囲を満足する数値からなるものである。

$$0 \leq n' \leq 0.2$$

$$0.0001 \leq m' \leq 0.1$$

$$0.0001 \leq l \leq 0.1$$

$$0 < x \leq 0.6$$

【0012】本発明の蓄光性ガラス質複合材は、上記の粉末を第1蓄光剤とし、この第1蓄光剤に対してガラス粉末原料を0.1~400wt%の比率で混合し、加熱反応させることにより構成され、発光波長が440nm~560nmの範囲にあるものである。上記蓄光性セラミックス複合材の製造は、第1蓄光剤に対して、ガラス粉末原料を0.1~400wt%の比率で添加混合し、大気中、真空中もしくは不活性ガス雰囲気中、400~1200℃で加熱反応させることにより行われる。

【0013】上記第1組成式において、Eu濃度pが0.0001モルに満たないと、残光輝度が低くなり、逆に0.5モルよりも多いときには、濃度消光で輝度が低下する。共賦活剤濃度qは、好ましくは0.005 ≤ q ≤ 0.03であり、0.5を超えると、濃度消光で輝

度が低くなる。ホウ素濃度mは、0.0001に満たないと、フラックスとしての効果がなく、輝度が低くなる。逆に、0.5を超えると、濃度消光が起こり、しかも溶け過ぎて焼結性が悪くなり、輝度が著しく低下する。また、リン濃度kが0.2を超えると、反応温度が高くなり、輝度も低くなる。

【0014】一方、上記第1組成式において、Mを構成するストロンチウムが70モル%以上であるときは、結晶が斜方晶系を主体とし、同カルシウムが70モル%以上であるときは結晶が単斜晶系を主体とする。また、アルミナモル数nが、0.5 ≤ n ≤ 1.5では結晶が単斜晶系を主体とし、1.5 < n ≤ 3.0では結晶が斜方晶系を主体とする。 Eu^{2+} と共に、賦活剤として Dy^{3+} や Nd^{3+} (Eu^{2+} に対して0~50モル%の割合で添加)を用いる場合には、得られる蓄光体がSiを含まない従来のストロンチウムアルミネートと同じ、520nm付近に最大発光強度の黄緑色発光を示す。

【0015】本発明において、上記第2組成式に含まれる Eu^{2+} の値 m' は、好ましくは、0.001 ≤ m' ≤ 0.01の範囲が適しており、0.0001未満では発光中心となるイオン量が少なく、目的発光輝度が得られない。また、0.1を超えると発光中心イオン間の相互作用に伴う濃度消光が起こるとともに、目的以外の化合物ができたり、原料の酸化物が残存するため、得られた蓄光体の輝度が著しく低下する。また、組成式中のSiO₂の含有量を決める前記xの値(モル値)は、0.1 ≤ x ≤ 0.6の範囲にあることが望ましく、固溶するSi量の増加に伴って電荷収支をとる必要から、母体構造組成に欠損(\square)が生ずる。そこで、0.1 ≤ x ≤ 0.45の範囲がより好ましい。それが0.6を超えると、残光特性向上の効果が少なくなり、輝度も低下する。

【0016】上記第2組成式の蓄光体では、一定の粒径(1~10μm)をもつ粉末状青色発光アルミニウムケイ酸塩蓄光体を得るために、フラックスとして、B₂O₃やNa₂CO₃等を加えることができる。一部Al元素と固溶置換して、残光性が改善されることがあるが、その置換量は0.001モルを超えることはない。また、過剰の酸化ホウ素を用いても、未反応量が増えるのみで、フラックスとして粒成長に効果があっても、発光輝度や残光性に影響を与えることはない。

【0017】例えば、第2組成式による第1蓄光剤の主原料としては、元素M(マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム又はバリウム)の化合物、Alの化合物、Siの化合物及び賦活剤の Eu^{2+} 、 Dy^{3+} や Nd^{3+} などの化合物、すなわち、これらの各元素を含む酸化物もしくは焼成により容易に酸化物となり得る炭酸塩、硝酸塩、塩化物などの塩の形で用いられる。そして、上記組成式の組成範囲になるように秤量し、湿式又は乾式で十分混合して使用する。第1組成式による第1蓄光剤についても同様である。次に、この混合粉末を1~5000

kg/cm^2 の圧力で加圧して成型したものを、アルミ坩堝もしくは黒煙坩堝などの耐熱反応容器に配置し、好ましくは、水素含有不活性ガスの還元雰囲気中、又は炭素還元雰囲気中で $1200\sim 1600^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 12$ 時間で1回以上焼成する。これにより、高強度蓄光性複合材を得ることができ、得られた焼結体を粉碎して第1蓄光剤が形成される。

【0018】第1蓄光剤とガラス粉末原料の混合割合は、必要に応じて調節することができる。蓄光剤の含有量は多いほど発光輝度が高く、残光特性もよい。逆に、ガラスの含有量は多ければ、コストの削減効果と酸やアルカリの水溶液が存在する過酷な環境に対する安定性、耐久性が良い。一般的に、ガラス原料が第1蓄光剤に対して、 $0.1\sim 400\text{wt}\%$ の範囲にあるようにし、好ましくは $10\text{wt}\%\sim 100\text{wt}\%$ の範囲とする。第1蓄光剤の粉末は $30\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の粒度範囲にするのが望ましい。

【0019】ガラス原料としては、一般的には、ソーダ石灰ガラス($\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)、硼ケイ酸塩ガラス($\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$)、鉛アルカリケイ酸塩ガラス($\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)、バリウムガラス($\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)、アルミノケイ酸塩ガラス($\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)、シリカガラス(石英ガラス)及び水ガラスのうちの、一種又は複数種を混合して用いるが、更に、フッ化物ガラス、臭化物・塩化物ガラス、りん酸塩ガラス、カルコゲン化合物ガラス、アンチモン酸塩ガラス、無アルカリけい酸塩ガラス、ゲルマン酸塩ガラス、亜テルル酸塩ガラス及びバナジン酸塩ガラスを含めて、それらのうちの一種又は複数種を混合して用いることもできる。

【0020】本発明の蓄光性ガラス質複合材を製造するに際しては、第1蓄光剤とガラスを所定の割合で秤量し、均一に混合し、大気中あるいは真空中もしくは不活性ガス雰囲気中、 $400\sim 1200^\circ\text{C}$ 、30分間 ~ 10 時間で化学反応をさせる。生成物を冷却した後、粉碎して、青色発光する発光波長が $440\text{nm}\sim 560\text{nm}$ にある蓄光性ガラス質複合体の粉末を得る。

【0021】上記第1蓄光剤の粉末単独、又はそれから得られた蓄光性ガラス質複合体粉末(以下、第2蓄光剤という。)は、それを任意形状に成型し、大気中あるいは真空中、 $500\sim 1200^\circ\text{C}$ でセラミックス、レンガ、ガラス基板ないし鉄鋼材などに焼き込みしたり、それらと一体化して成型し、あるいはセラミックス部品ないし鉄鋼部品に塗布、コートしたりすることができ、それらは、大気中あるいは真空中もしくは不活性ガス中において、 $100\sim 1200^\circ\text{C}$ で熱処理を行い、セラミックスないし鉄鋼材、タイル、ガラス基板などに焼き込み、蓄光性セラミックス複合材(部品を含む。)、蓄光

性タイル、又は蓄光性セラミックス鉄鋼複合材(これらの複合材で構成する部品や蓄光性反射板を含む。)を得ることができる。また、蓄光性セラミックス鉄鋼複合材について、蓄光性材の表面を研磨して表面処理をしたり、透明釉薬を施したりするなどの再加工をしても良い。

【0022】更に具体的には、例えば、上記の第1蓄光剤を得るための混合粉末を、所定形状に加圧して成型し、直接に基板のセラミックスに乗せて、又は、上記の混合粉末を直接に基板のセラミックスと一体に成型し、水素含有不活性ガスの還元雰囲気中、又は炭素還元雰囲気中で $1200^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ 、 $1\sim 12$ 時間で1回焼成することにより蓄光性セラミックス複合材を得ることができる。また、蓄光性ガラス質複合体粉末(第2蓄光剤)を水又は有機溶剤でスラリー状にして、セラミックスないし鉄鋼材、レンガ、ガラス基板などの耐熱性基材上に、噴霧・塗り・文字絵柄描きにより被着した後、それを乾燥し、大気中あるいは真空中もしくは不活性ガス雰囲気中、 $100\sim 1200^\circ\text{C}$ に加熱して焼き付けることにより、発光波長が $440\text{nm}\sim 560\text{nm}$ にある蓄光性複合体を得ることができる。

【0023】図9には、蓄光性タイル、蓄光性セラミックス鉄鋼複合材等としての構成例を示している。同図において、1は、タイル、セラミックス基板、鉄鋼材料等として構成されるものであり、2は、その上に一体に成型された蓄光体の焼結体あるいは蓄光体とガラスの混合粉末の焼結体、3は、釉薬や、水ガラス、ソーダ石灰ガラス等のガラス原料からなる単層または複数層からなる被覆層を示すものである。

【0024】蓄光性ガラスビーズ複合材の製造には、次のような方法を用いることができる。

1) 第2蓄光剤の粉末を大気中で加熱、熔融させた後、熔融液を適宜高さから空気中を通過して水中に滴下することにより、球状の蓄光性ガラスビーズが得られる。

2) 第2蓄光剤の粉末に水及び/又は適量の有機系バインダーを入れて球状粒に造粒成型し、大気中で加熱乾燥した後、真空中で加熱、熔融させ、その後、冷却することにより真球に近い蓄光性ガラスビーズが得られる。

3) 第2蓄光剤の粉末を水/エタノール混合液でスラリー状に調製し、噴霧器を用いて、金属板上に噴霧し、乾燥した後に真空中で加熱、熔融させ、粒状になったものを冷却することにより、真球に近い微粒の蓄光性ガラスビーズ/金属複合材が得られる。

【0025】また、蓄光性ガラスファイバー複合材の製造には、次のような方法を用いることができる。すなわち、上記第2蓄光剤の粉末を石英ガラス管等に入れて大気中で加熱、熔融させた後、一定の温度にキープしたまま、針がね等でガラス管内から軟化し始めた熔融液を外にゆっくり拉延し、冷却することにより、蓄光性ガラス

ファイバーを得ることができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例を示し、更に詳しくこの発明について説明する。

【実施例1】 $\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Al}_{1.85}\text{Si}_{0.15}\text{O}_4$

の化学組成をもつ蓄光体を得るために、フラックスとして B_2O_3 、 Na_2CO_3 を加え、下記の量の原料粉末を各々秤量した。次いで、適量のアルコールを加え、ボールミルにて一昼夜、湿式混合した。

SrCO_3	73.45 g
Al_2O_3	47.15 g
SiO_2	4.5 g
Eu_2O_3	0.45 g
B_2O_3	3.48 g
Na_2CO_3	7.95 g

【0027】 40°C で乾燥した混合粉末は、金型成型器を用いて、 1000 kg/cm^2 の荷重で、直径 20 mm の円板に成型し、これをアルミナ坩堝に入れ、電気炉を用いて 10% 水素含有アルゴンガス中、 1300°C で5時間焼成し、粉碎後青色発光する蓄光体を得た。得られた蓄光体粉末（第1蓄光剤）の 100 g を、石英ガラス粉末 5 g と混合し、窒素ガス中 1000°C で、1時間化学反応をさせた。反応生成物を冷却した後、波長が 460 nm 付近に位置して青色発光する蓄光性複合材（第2蓄光剤）が作製できた。図1のAにそのXRDパターンを、図2に $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ のXRDパターンを示す。さらに、上記の第1蓄光剤を直接に基板のセラミックス上に一体成型し、大気中で 1000°C 1時間で1回焼成することにより、蓄光性セラミックス複合材が得られた。これらの性能は、所期の目的を達成できるものであった。

【0028】【実施例2】 $\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Y}_{0.0025}\text{Al}_{1.80}\text{Si}_{0.20}\text{O}_4$

の化学組成をもつ蓄光体を得るために、フラックスとして B_2O_3 、 Na_2CO_3 を加え、下記の量の原料粉末を各々秤量した。次いで、適量のアルコールを加え、ボールミルにて一昼夜、十分湿式混合した。

SrCO_3	2938 g
Al_2O_3	1836 g
SiO_2	240 g
Eu_2O_3	18 g
Y_2O_3	5.8 g
B_2O_3	139 g
Na_2CO_3	318 g

【0029】 40°C で乾燥した混合粉末は、金型成型器を用いて、 1500 kg/cm^2 の荷重で、 $100\times 100\times 1.8\text{ mm}^3$ の板に成型し、電気炉を用いて、 7% 水素含有アルゴンガス中、 1300°C で、3時間焼成し、青色発光の蓄光体を得た。得られた蓄光体粉末（第1蓄光剤）の 100 g を、石英ガラス粉末 20 g と混合

し、 80 mm 角金型で成型し、窒素ガス中 1000°C で、1時間化学反応をさせた。反応生成物を冷却した後、波長が 480 nm 付近に位置して青緑色発光する蓄光性複合材（第2蓄光剤）が作製できた。図1のBにそのXRDパターンを示す。図3と図4はそれぞれその励起・発光スペクトルを示すものである。また、図5はその拡散反射スペクトルを示し、図6はその残光特性を示す。

【0030】【実施例3】 $\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}\text{Al}_{1.70}\text{Si}_{0.30}\text{O}_4$

の化学組成を持つ蓄光体を得るために、フラックスとして B_2O_3 、 Na_2CO_3 を加え、下記の量の原料粉末を各々秤量した。次いで、適量のアルコールを加え、ボールミルにて一昼夜、十分湿式混合した。

CaCO_3	19.02 g
Al_2O_3	17.34 g
SiO_2	3.60 g
Eu_2O_3	1.76 g
B_2O_3	0.69 g
Na_2CO_3	3.18 g

【0031】 40°C で乾燥した混合粉末は、金型成型器を用いて、 500 kg/cm^2 の荷重で、直径 50 mm の円板に成型し、これをアルミナ坩堝に入れ、電気炉を用いて 5% 水素含有アルゴンガス中、 1350°C で、3時間焼成した。得られた焼結体を粉碎して発光波長が 440 nm にある紫色に発光する蓄光体を得た。上記青色発光する蓄光体粉末（第1蓄光剤）の 25 g を、ソーダ石灰ガラス（ $\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ） 25 g に混合し、 $120\times 250\text{ mm}^2$ の鉄板の上に塗布し、 800°C で1時間大気中焼成し、蓄光性鉄板が作製できた。さらに、得られた蓄光性鉄板の表面に透明釉薬を施し、 780°C で、30分間大気中焼成して、耐熱、耐衝撃、耐高温、耐環境性、耐久性の優れた高強度蓄光性セラミックス複合材及び蓄光性鉄鋼複合材が得られた。

【0032】同様に、実施例1、実施例2で得られた青緑色発光をする第2蓄光剤を用い、それぞれを鉄板、セラミックス板の上に塗布して、 800°C で1時間大気中焼成し、蓄光性鉄板、蓄光性セラミックス板が作製できた。さらに、得られた蓄光性鉄板の表面に透明釉薬を施し、 780°C で、30分間大気中焼成して、耐環境性等において優れた高強度蓄光性セラミックス複合材及び蓄光性鉄鋼複合材が得られた。

【0033】【実施例4】 $\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Nd}_{0.0025}\text{Al}_2\text{O}_4$

の化学組成をもつ蓄光体を得るために、フラックスとして B_2O_3 、 Na_2CO_3 を加え、下記の量の原料粉末を各々秤量した。次いで、適量のアルコールを加え、ボールミルにて一昼夜、十分湿式混合した。

SrCO_3	293.8 g
Al_2O_3	204.0 g

13

Eu_2O_3	1.8 g
Nd_2O_3	0.9 g
B_2O_3	13.9 g
Na_2CO_3	31.8 g

【0034】400℃で乾燥した混合粉末は、金型成型器を用いて、2000kg/cm²の荷重で、80×80mm²の板に成型し、160×240mm²のアルミナ板の上に直接乗せて、電気炉を用いて3%水素含有アルゴンガス中、1450℃で2時間焼成し、上記アルミナ板上に蓄光体を直接焼き付けた黄緑発光の蓄光性セラミックス板が得られた。図7と図8はその励起・発光スペクトルを示す。さらに、得られた蓄光性セラミックス板を透明釉薬液のなかに入れ、取り出して乾燥した後、800℃で、1時間大気中焼成して、表面に光沢のある耐酸性の優れた蓄光性セラミックス複合材が得られた。

【0035】[実施例5]

1) 実施例4と同様にして得られた $\text{Sr}_{0.995}\text{Eu}_{0.005}\text{Nd}_{0.0025}\text{Al}_2\text{O}_4$ の化学組成を持つ蓄光体(第1蓄光剤)の200gを、硼ケイ酸塩ガラス($\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$)粉末500gと均一に混合した。この混合物を、アルミナ増塔を用いて、空気中750℃で1時間加熱し、化学反応させた。反応生成物を冷却した後、粉碎して、青色発光する蓄光体(第2蓄光剤)が得られた。

【0036】2) $\text{Sr}_{0.9925}\text{Eu}_{0.005}\text{Dy}_{0.0025}\text{Al}_2\text{O}_4$ の化学組成をもつ Eu^{2+} と Dy^{3+} を共賦活した SrAl_2O_4 蓄光体を、下記の通り作成した。すなわち、フラックスとして B_2O_3 、 Na_2CO_3 を加え、下記の量の原料粉末を各々秤量し、適量のアルコールを加えた後、ボールミルにて一昼夜、十分に湿式混合した。

SrCO_3	293.0 g
Al_2O_3	204.0 g
Eu_2O_3	1.8 g
Dy_2O_3	0.9 g
B_2O_3	13.9 g
Na_2CO_3	31.8 g

【0037】40℃で乾燥した混合粉末をアルミナ増塔に入れ、電気炉を用いて5%水素含有窒素ガス中、1250℃で、8時間焼成することにより、組成式が MA_1 2.0₄で表されるユロピウム主賦活されたアルカリ土類アルミネート蓄光体(第1蓄光剤)の200gを、鉛アルカリケイ酸塩ガラス($\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)粉末500gとボールミルで乾式混合し、窒素ガス中700℃で、1時間化学反応させた。反応生成物を冷却した後、波長が480nm付近に位置する青緑色発光する第2蓄光剤が作製できた。図1のCにそのXRDパターンを示す。なお、この実施例5の1)及び2)で得られた第2蓄光材を用いる複合材の利用例については、実施例7以

14

下において説明する。

【0038】[実施例6]

1) $\text{M}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{26}:\text{Eu}$ 、 Dy 組成の第1蓄光剤を作製するため、同組成式になるように下記の量の原料粉末を各々秤量した。

SrCO_3	530.371 g
Al_2O_3	330.48 g
Eu_2O_3	6.517 g
Dy_2O_3	13.814 g
B_2O_3	44.06 g
Na_2CO_3	26.43 g

【0039】実施例3と同様の方法で、フラックスとして B_2O_3 、 Na_2CO_3 を加え、適量のアルコールを加え、ボールミルにて一昼夜、十分に湿式混合した。40℃で乾燥した混合粉末は、金型成型器を用いて、100kg/cm²の荷重で、直径100mmφ、厚さ15mmの円板に成型し、これをアルミナ容器に入れ、電気炉を用いて5%水素含有アルゴンガス中、1450℃で、5時間焼成した。得られた焼結体を粉碎して上記組成の蓄光体粉末(第1蓄光剤)が得られた。1~5μmに粉碎したこの粉末280gをソーダ石灰ガラス($\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)粉末350gによく混合し、空気中600℃で、1時間化学反応をさせた。反応生成物を冷却した後、粉碎して青色発光する蓄光体(第2蓄光剤)が得られた。

【0040】2) ($\text{M}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Q}_x$)O·n

($\text{Al}_{1-x}\text{B}_x$)₂O₃·kP₂O₅·αXである蓄光体(第1蓄光剤)を、バリウムガラス($\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$)と1:1の比率で混合し、空気中800℃で、5時間化学反応させた。反応生成物を冷却した後、粉碎して、青色発光する蓄光体(第2蓄光剤)を得た。

【0041】[実施例7] 実施例5で得られた青色発光する蓄光体(第2蓄光剤)の粉末を95mm²角の白地タイルに均一に塗布し、平らになるように軽く押し付け、700℃で1時間大気中焼成して蓄光タイルが得られた。さらに、上記第2蓄光剤を鉄板に塗布して焼成することにより得られた蓄光性鉄板の表面に透明釉薬を施し、650℃で、1時間大気中焼成して冷却することにより、蓄光性セラミックス鉄鋼複合材が得られた。

【0042】[実施例8] 実施例2で得られた100×100×1.8mm³の黄緑色発光の蓄光体板30枚を300×1000mm²の鉄板に釉薬で張り付けた後、900℃、30分間で大気中加熱することにより、蓄光体板を鉄板に焼付して、冷却後大面積の蓄光性セラミックス鉄鋼複合板(蓄光反射板)が得られた。

【0043】[実施例9] 実施例2で得られた青色発光の蓄光体板を市販の衛生タイルに釉薬で張り付けた後、850℃、30分間で大気中加熱することにより、蓄光体板をタイルに焼付して、冷却後蓄光タイルが得られ

た。さらに、タイル蓄光面に透明釉薬を施し、680℃、30分間大気中焼成して冷却後、滑らかに光沢表面のある蓄光タイルが得られた。

【0044】[実施例10] 実施例5の1)で得られた第2蓄光剤の粉末200gと直径20mmのアルミナボールと一緒に磁性坩堝に入れ、980℃で、大気中、1時間加熱して、第2蓄光剤の熔融液をアルミナボール表面にコートした。アルミナボールを磁性坩堝から取り出し、徐冷することにより蓄光性アルミナボールが得られた。

【0045】[実施例11]

1) 実施例5の1)で得られた第2蓄光剤の粉末50gを白金坩堝に入れ、大気中950℃で1時間加熱し、熔融させた後、熔融液を1.5mの高さから空気中を通過して80℃の水中に滴下することにより、直径約5mmの蓄光性ガラスビーズが得られた。

2) 実施例5の1)で得られた第2蓄光剤の粉末200gに、25mlの水及び適量の有機系バインダーを入れて自製の造粒機で直径3~5mmの球状粒に成型し、大気中400℃で1時間加熱乾燥した後、真空中980℃で1時間加熱し、熔融させた後、冷却することにより、真球に近い直径1mm前後の蓄光性ガラスビーズが得られた。

3) 実施例5の2)で得られた第2蓄光剤の粉末300gを水/エタノール混合液でスラリー状に調製し、噴霧器を用いて金属板に噴霧し、乾燥した後、真空中900℃で1時間加熱し、熔融させ、冷却することにより、真球に近い微粒の蓄光性ガラスビーズ/金属複合材が得られた。

【0046】[実施例12]

1) 実施例5の1)で得られた第2蓄光剤の粉末50gを石英ガラス管に入れ、大気中950℃で30分間加熱し、第2蓄光剤の粉末を熔融させた後、電気炉の中央部より手前30cmの所に置き、約900℃にキープしながら針がねでガラス管内先端から軟化し始めた熔融液*

*を外にゆっくり拉延し(引き延ばし)、冷却することにより、蓄光性ガラスファイバーが得られた。

2) 蓄光性ガラスファイバーを作るには、溶かした第2蓄光剤を二つの対向回転するドラムに流して、ドラムにより巻き取りし、出てきたガラス繊維を製品とする方法もある。

【0047】[実施例13] 実施例5の2)で得られた第1蓄光剤の粉末200gと水ガラス($\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$)400gとをよく混ぜ、それぞれ外径40mm、長さ250mmのアルミパイプの外壁と直径10mmの鉄ボールと50mm角のセラミックス板にコートし、大気中500℃で90分間加熱して冷却後、蓄光性アルミパイプ、蓄光性鉄ボール蓄光性セラミックス板が得られた。

【0048】[実施例14] 実施例5の2)で得られた第2蓄光剤の粉末100gを100×150mmのセラミックス板に塗布し、その上に100×150mmのガラス板を置き、大気中750℃で、90分間焼成し、徐冷後に、セラミックス/蓄光体/透明ガラスからなるサンドイッチ状の青緑色に発光する蓄光性セラミックス複合材が作製できた。

【0049】[実施例15]

[耐水性テスト] 10~30μmアンダーに粉碎し、分級した実施例2の第2蓄光剤を2g取り、300mlの三角フラスコに入れ、蒸留水を200ml入れて加熱し、2時間沸騰させた後、分散液を室温に冷却した。この蓄光剤に、水中で20Wの白色蛍光灯の光を5分間照射し、その輝度の経時変化および耐水性を調べた。その結果、表1に示したように、本発明の第2蓄光剤は上記の水への分散処理を行ったにも拘らず、分散処理前の第2蓄光剤粉末と比べ、輝度およびその経時変化がほとんど変わらず、耐水性の優れた蓄光材料であることがわかった。

【0050】

【表1】

	相 対 輝 度 %
< 30 μ m 粉末	100
水中加熱分散後静止	98
1 時間経過	98
3 時間経過	99
5 時間経過	100
10 時間経過	100
36 時間経過	100
1 週間経過	101
2 週間経過	102
3 週間経過	102
1 ケ月間経過	103
2 ケ月間経過	103
3 ケ月間経過	103
6 ケ月間経過	108

【0051】【実施例16】

〔耐熱性テスト〕実施例2で得た第2蓄光剤粉末を、粒径2~6 μ m、20~30 μ m、40~60 μ m、80~100 μ mおよび120~180 μ mに分級して、それぞれ1gを取り、磁性るつぽに入れ、大気中700℃から1400℃まで1~24時間加熱し、輝度の変化と耐熱性を調べた。その結果、通常のアルカリ土類アルミネート蓄光体で、組成式が MA_1O_4 で表されるユウロピウムが主賦活された蓄光体粉末は、大気中800℃*

*で1時間加熱した後、外見が白く、残光輝度がゼロに近く低下したのに対して、表2からわかるように、上記第2蓄光剤（1000℃、1時間焼結体）は、大気中1400℃で1時間加熱処理をしても、輝度が加熱前の粉末と比べ、なお約30%に保たれた。この優れた耐熱性がある蓄光剤こそ、従来にない用途開発が期待される。

【0052】

【表2】

熱処理温度℃	40～60μm粉末	1000℃1時間焼結体
未加熱	100	100
700	100	100
800	100	100
850	100	100
900	98	100
950	92	100
1000	84	98
1050	71	96
1100	63	93
1200	48	80
1300	35	60
1400	18	30

【0053】〔実施例17〕実施例5の2)で得られた第2蓄光剤の粉末30gをΠ型に成型し、100mm角の鉄鋼板とガラス板で軽くはさみ、大気中750℃、90分間で焼成し、徐冷後鉄鋼／蓄光体／透明ガラスからなるサンドイッチ状の青緑色を発光する蓄光性鉄鋼複合材が作製できた。第2蓄光剤の粉末を任意形状に成型しても同複合材が作製できる。

【0054】〔実施例18〕実施例10で得られた蓄光性ガラスビーズをブリキ板に釉薬で付着し、大気中600℃で90分間加熱して、ビーズをブリキ板に焼き付けることにより、再帰性反射性を有する蓄光性反射板が得られた。これは交通標識などに役立たせることができる。

【0055】

【発明の効果】以上に詳述した本発明によれば、ユウロピウム単独賦活され、もしくはユウロピウム及びネオジム、またはユウロピウム及びジスプロシウムで共賦活されたアルカリ土類アルミン酸塩蓄光性蛍光体の粉末、または、ユウロピウムを主賦活した青色発光をするアルミニウムケイ酸塩蓄光性蛍光体粉末を第1蓄光剤としてガラス粉末と混合し、大気中低温反応させることにより、Eu²⁺が主賦活され、構造的、熱的、化学的に極めて安定で、耐熱、耐衝撃、耐高温、耐環境性、耐久性、耐水性、耐候性に優れ、しかも、蓄光体として具備すべきより長い残光性を示し、高温・多湿の苛酷な環境条件や、場合によっては、酸やアルカリなどを含む水溶液中にお*

*いても十分使用が可能で、440nmから560nmまで発光する安価な蓄光性ガラス質複合材、または、耐候性に優れた蓄光性セラミックス複合材、蓄光性セラミックス鉄鋼複合材、蓄光性ガラスビーズ、蓄光性ガラスファイバー、蓄光性ガラスコート、蓄光体タイル、蓄光性液晶バックライト蓄光材を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Aは実施例1において、Bは実施例2において、Cは実施例5において作製された蓄光性複合材のXRDパターンを示すグラフである。

【図2】SrAl₂O₄:EuのXRDパターンを示すグラフである。

【図3】実施例2において得られた蓄光性複合材の発光スペクトル図である。

【図4】同蓄光性複合材の励起スペクトル図である。

【図5】同蓄光性複合材の拡散反射スペクトル図である。

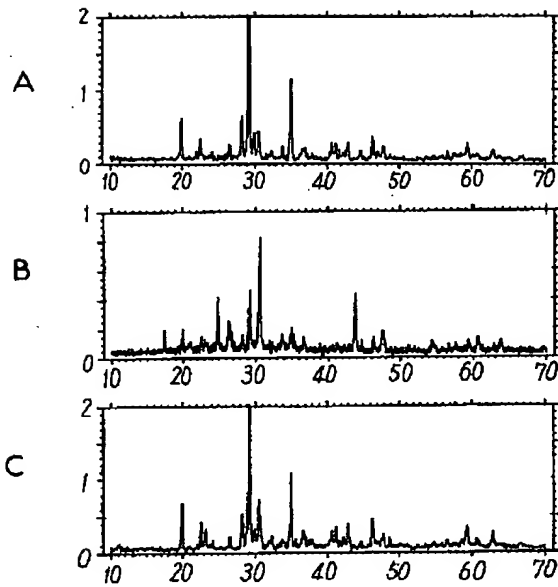
【図6】同蓄光性複合材の残光特性を示すグラフである。

【図7】実施例4において得られた蓄光性セラミックスの励起スペクトル図である。

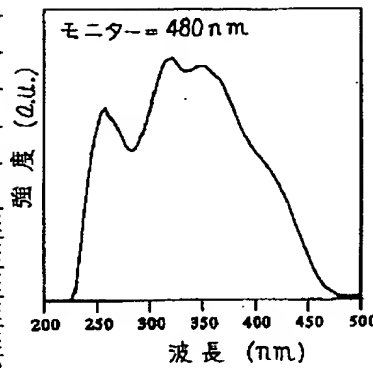
【図8】同蓄光性セラミックスの発光スペクトル図である。

【図9】蓄光性タイルや蓄光性セラミックス鉄鋼複合材等の構造例を示す断面図である。

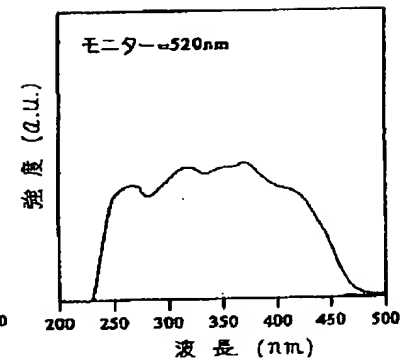
【図1】



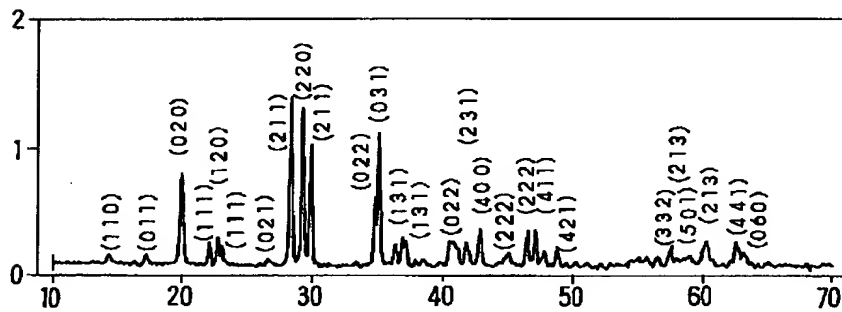
【図3】



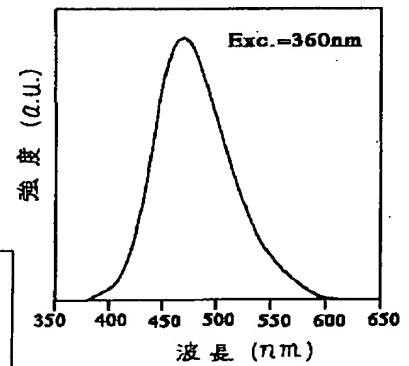
【図7】



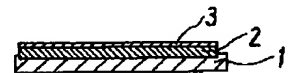
【図2】



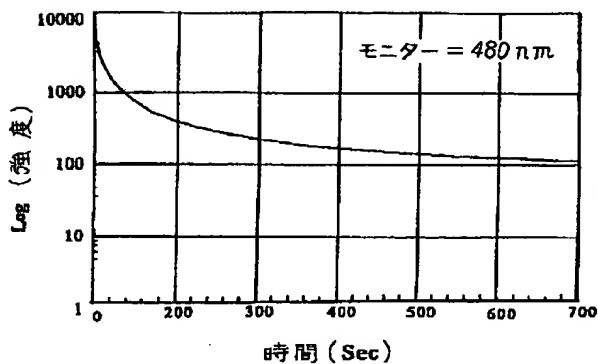
【図4】



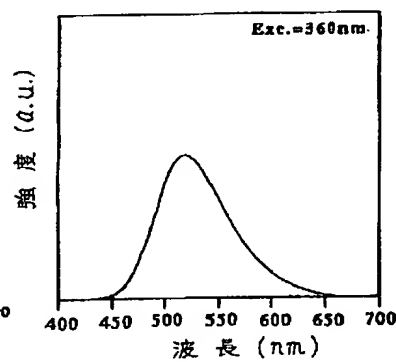
【図9】



【図6】



【図8】



【図 5】

